

(19) Japanese Patent Office (JP) (12) **PATENT PUBLICATION (A)** (11) Patent publication number
Patent Publication Hei 4-227625

(43) Publicized date: Heisei 4 year (1992) August 17

(51)Int.Cl. ⁵	ID Code	Office control number	FI	Location to show technology
C08G 59/68	NKM	8416-4J		
B32B 27/38		7016-4F		
C08G 59/50	NJA	8416-4J		
	NJE	8416-4J		
C08J 5/06	CFC	7188-4F		

Examination request: not requested
Number of claims: 16 (total 12 pages)
Continues to the last page.

(21) Application number:
Patent Application Hei 3-104855

(22) Date of filing:
Heisei 3rd year (1991) April 10

(31) Priority claim number: 1221/90-5

(32) Priority date: April 10, 1990

(33) Priority claim country: Swiss (CH)

(71) Applicant: 390023146
Ciba-Geigy Aktiengesellschaft
141 Kribek Strasse, Basel, 4002 Swiss

(72) Inventor: Theobert Heuk
12 Untele Fliuakkar Strasse, Frenken
dorf, 4402, Swiss

(72) Inventor: Kurt Meier
66 Stephan Strasse, Telvil, 4106, Swiss

(74) Attorney: Tusneo Utena (2 others)

(54) **[Title of the invention]** Epoxy resin composition comprising iron-arene complex and specific amine

(57) **[Summary]** (with corrections)

[Objective] To obtain epoxy resin composition having excellent storage stability.

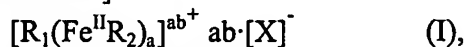
[Constitution] Composition comprising epoxy resin, (η^6 -isopropyl-benzene) (η^5 -cyclo-penta-dienyl) iron(II) hexa fluoro-antimonate and 2,6-di-isopropyl-aniline).

[Effect] It is stable in storage in room temperature for considerably long time even after irradiation of radiation, and further it still rapidly cures at increased temperature.

[Claims]

[Claim 1] Curing composition being composed by comprising, (a) epoxy resin, (b) iron-arene complex which is shown by following formula I:

[Formula 1]



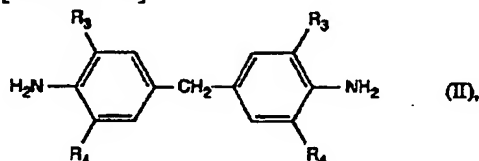
[in the formula, a and b are mutually independent and show 1 or 2, R_1 shows π -arene, R_2 shows π -arene or indenyl or cyclopentadienyl anion, X^- shows anion $[LQ]^-$ or anion of partially fluolated or per-fluolated aliphatic or aromatic sulfonic acid, L shows B, P, As or Sb, Q shows fluorine atom or some of the group Q may show hydroxyl group, and m shows atomic value 1 greater than L], and stabilizer being selected from a group comprising, (c) (c1) aromatic amine having pKa value 2 to 5 and containing 1 to 4 of NH_2 groups or at least one substituted group at ortho-position of the amino group (these substituted groups show alkyl group of carbon number 1 to 10, alkoxy group of carbon number 1 to 10, cyclo-alkyl group of carbon number 5 and 6, aryl group of carbon number 6 to 10, or halogen atom, however, halogen atoms do not exist at all at both ortho-positions of the amino group), or (c2) aromatic amine having pKa value 2 to 5 and containing 1 to 4 of NH_2 groups and one substituted group at ortho- or para- position of the amino group (these substituted groups show $-COOH$ group, $-COOR$ group, $-COR$ group, $-SO_2R$ group or $-SOR$ group, and R shows $-H$ group, alkyl group, cyclo-alkyl group, aryl group, amino-aryl group or $-R_5-OOC-C_6H_4-NH_2$ group, and R_5 shows alkylene group), or (c3) bi-pyridine; and containing 0.1 to 10 weight percent of the component (b) and 0.02 to 5 weight percent of the component (c) in the epoxy resin (a).

[Claim 2] Composition being described in Claim 1 wherein the component (c1) contains one or two of NH_3 group, pKa value is 3 to 4.5 and has at least one alkyl group at ortho-

position of each amino group.

[Claim 3] Composition being described in Claim 1 wherein the component (c1) is 2,6-di-alkyl aniline or a compound which is shown by following formula II:

[Formula 2]



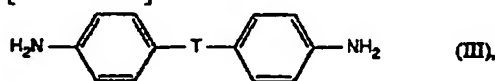
[in the formula, R_3 shows chlorine atom or alkyl group, and R_4 shows hydrogen atom or alkyl group].

[Claim 4] Composition being described in Claim 3 wherein the component (c1) is 2,6-di-alkyl aniline or a compound which is shown by formula II [in the formula, R_3 and R_4 mutually independently show alkyl group of carbon atom number 1 to 3, preferably methyl group, ethyl group or iso-propyl group].

[Claim 5] Composition being described in Claim 1 wherein the component (c2) contains one or two of NH_3 group and has pKa value 2 to 3.5.

[Claim 6] Composition being described in Claim 1 wherein the component (c2) is anthranilic acid or compound which is shown by following formula III:

[Formula 3]



[in the formula, T is CO group, SO group or preferably SO_2 group, $-COO(CH_2CH_2O)OC-$ group or $-COO(CH_2)OOC-$ group (in the formula, n shows 2 to 6, preferably 2)].

[Claim 7] Composition being described in Claim 1 wherein the component (c3) is 2,3'-, 2,4'-, 3,3'-, 4,4'- and preferably 2,2'-piperidine.

[Claim 8] Composition being described in Claim 1 wherein the iron-arene complex (b) is shown by formula I [in the formula, a and b show 1, R_1 shows stilbene group or benzene or naphthalene group (this is substituted with 1 or 2 of alkyl groups of carbon number 1 to 4

or alkoxyl group of carbon number 1 to 4), R_2 shows non-substituted cyclo-penta-dienyl anion, and X^- shows BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , $CH_3SO_3^-$ and preferably SbF_6^- .

[Claim 9] Composition being described in Claim 8 wherein the R_1 in the formula shows iso-propyl benzene group or methyl-naphthalene group, and X^- shows SbF_6^- .

[Claim 10] Composition being described in Claim 1 containing 0.2 to 5 weight percent, preferably 0.5 to 2 weight percent of the component (b) and 0.05 to 2 weight percent, preferably 0.1 to 1 weight percent of the component (c) to the epoxy resin (a).

[Claim 11] Composition being described in Claim 1 comprising electron receptor as oxidant and/or sensitizer for the compound being shown by the formula I, in addition to the component (a), (b) and (c).

[Claim 12] Prepreg comprising fibrous substrate and the composition being described in Claim 1.

[Claim 13] Prepreg comprising activated composition which is able to be obtained by irradiating the fibrous substrate and the composition being described in Claim 1.

[Claim 14] Laminate, which is able to be obtained by applying heat-activation curing to the prepreg being described in Claim 12 or Claim 13.

[Claim 15] Production method of laminate comprising,

- i) a process to form a layer by contacting a fibrous substrate with the curing composition being described in Claim 1,
- ii) a process to form a continuous layers comprising at least 2 types of laminated materials to be bonded together and at least one type of them is a layer which is able to be obtained by the process i) (wherein the curing material is practically in a form of not deformed yet), and
- iii) a process to compress said continuous layers at increased temperature wherein pressure and temperature are selected so that

liquid matrix resin is formed and the resin viscosity is reduced so that entrapped gas is almost completely escape from the continuous layer at early stage, then increase of viscosity in consecutive crosslinking reaction so that the flow of resin from compression forming mold is fast enough not to cause adhesion of this forming mold.

[Claim 16] A method being described in Claim 15 comprising conducting process ii) and iii) so that the web comprising material which is able to be obtained from the process i) will simultaneously pass through a continuous laminating machine which is able to apply heat, together with web comprising other laminated material to be bonded together as desired, for a continuous body of individual desired layers.

[Detailed explanation of the invention]

[0001]

[Application field in industry] This invention concerns epoxy resin, curing epoxy resin composition comprising specific iron-arene complex as initiator and specific amine as stabilizer, prepreg and laminate which are able to be obtained by using said composition, and production method of said laminate.

[0002]

[Prior technology] Cation curing mixture containing metallocene complex salt containing iron-arene complex has been disclosed as initiator in EP-A-94915.

[0003] In order to produce epoxy resin base laminates, normally selected mixture of hardener/promoter, a mixture of di-cyan-di-amine/ benzyl-di-methyl-amine, for example, is used. Resin composition must satisfy many requirements and some of them are difficult to be mutually harmonized. Therefore, prepreg must have sufficient storage stability, for example, and rapid and sufficient curing of the matrix resin should occur in a compression forming mold. Further, the matrix resin should have reduced viscosity at the initiation of forming process so that captured gas may be able to be removed from the material to be

formed. However, the reduction of viscosity should be limited to the degree that the resin will not flow out of fibrous matrix at no more than minimum quantity.

[0004] Production method of epoxy resin base laminate using specific iron-arene complex as initiator has been disclosed in EP-A-323584. In this method, the iron-arene complex is activated with irradiation in order to form comparable Lewis acid which initiates cation polymerization of epoxy resin. This method of the prior technology is able to do rapid thermal curing of matrix resin for providing a laminate having good property, however, storage stability of the matrix resin after irradiation does not well meet the all requirements. These epoxy resins being irradiated, which means containing activated initiator rapidly increase their melt viscosities in room temperature, and forming conditions will change, therefore, they should be thermally cured in relatively short time after irradiation. Therefore, it is only possible to store prepreg being obtained by using these resins at low temperature, 0 °C or less, for example.

[0005]

[Problems to be solved by this invention]

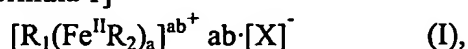
Surprisingly, addition of minimum amount of specific amine to epoxy resin compositions of prior technology was found to have a stabilization effect that the compositions being obtained with it is stable in storage in room temperature for significant periods (30 days for example) even after irradiation, and further they still rapidly cure at increased temperature.

[0006]

[Means to solve the problems]

Accordingly, this invention concerns curing composition being composed by comprising, (a) epoxy resin, (b) iron-arene complex which is shown by following formula I:

[Formula 1]



[in the formula, a and b are mutually independent and show 1 or 2, R₁ shows π-arene, R₂ shows π-arene or indenyl or cyclopentadienyl anion, X⁻ shows anion [LQ]⁻ or anion of partially fluorinated or per-fluorinated aliphatic or aromatic sulfonic acid, L shows B, P, As or Sb, Q shows fluorine atom or some of the group Q may show hydroxyl group, and m shows atomic value 1 greater than L], and stabilizer being selected from a group comprising, (c) (c1) aromatic amine having pKa value 2 to 5 and containing 1 to 4 of NH₂ groups or at least one substituted group at ortho-position of the amino group (these substituted group show alkyl group of carbon number 1 to 10, alkoxyl group of carbon number 1 to 10, cyclo-alkyl group of carbon number 5 and 6, aryl group of carbon number 6 to 10, or halogen atom, however, halogen atoms do not exist at all at both ortho-positions of the amino group), or (c2) aromatic amine having pKa value 2 to 5 and containing 1 to 4 of NH₂ groups and one substituted group at ortho- or para- position of the amino group (these substituted groups show -COOH group, -COOR group, -COR group, -SO₂R group or -SOR group, and R shows -H group, alkyl group, cyclo-alkyl group, aryl group, amino-aryl group or -R₅-OOC-C₆H₄-NH₂ group, and R₅ shows alkylene group), or (c3) bi-pyridine; and containing 0.1 to 10 weight percent of the component (b) and 0.02 to 5 weight percent of the component (c) in the epoxy resin (a).

[0007] The composition of this invention is able to rapidly thermally cure and suitable for producing prepreg with good storage stability which is able to be compression formed into laminate having excellent properties.

[0008] Therefore, this invention also concerns prepreg comprising fibrous substrate and composition of this invention which is activated with irradiation, and laminate which is obtained by thermal curing of this prepreg.

[0009] Suitable substrates are all ordinary

fibers which are able to compose composite structure with the epoxy matrix resin and reinforce the matrix material. The fibrous materials are, representatively; natural polymer, cellulose for example; metal, steel, Ti, W, Ta or Mo, for example; organic fiber forming polymer, especially aromatic polyamide, Nomex or Kevlar for example; and carbon materials obtained by carbonizing cellulose, poly-acrylonitrile, or bitumen, for example; and preferably glass.

[0010] The fibrous materials may be used in broad range of forms. Therefore, they may be used as, continuous filament (monofilament or fiber strand), continuous filament yarn, roving, continuous filament yarn cloth, multi-strand roving, roving cloth, ground fiber, continuous strand mat, chopped strand mat, and nonwoven fabric or felt (paper).

[0011] Contacting of the fibrous substrate and curing composition may be done by broad range of methods according to types and forms of fibers and properties of matrix resin. Representative examples of this method are impregnation of a mixture of liquid resin / photoinitiator / stabilizer or mixed solution of liquid resin / photoinitiator / stabilizer in inert solvent into cloth, nonwoven fabric or continuous filament.

[0012] A layer containing chopped strand is able to be formed by coating a curing composition together with chopped fiber on cloth or metal foil, for example.

[0013] The contact of the fibrous substrate and curing composition is desired to be done by impregnation. Said substrate of cloth passes through a resin bath containing epoxy resin, initiator, stabilizer and solvent if necessary. After drying they are wound on a spool if desired.

[0014] This invention is further concerns production method of laminate comprising, i) a process to form a layer by contacting a fibrous substrate with the curing composition being described in Claim 1,

ii) a process to form a continuous layers

comprising at least 2 types of laminated materials to be bonded together and at least one type of them is a layer which is able to be obtained by the process i) (wherein the curing material is practically in a form of not deformed yet), and

iii) a process to compress said continuous layers at increased temperature wherein pressure and temperature are selected so that liquid matrix resin is formed and the resin viscosity is reduced so that entrapped gas is almost completely escape from the continuous layer at early stage, then increase of viscosity in consecutive crosslinking reaction so that the flow of resin from compression forming mold is fast enough not to cause adhesion of this forming mold.

[0015] It is desirable to irradiate the impregnated layer before the process ii), and as a result, the hardener which is shown by formula I is converted to active state. Following heating-activation curing may be done at lower temperature than direct heating-activation curing with this treatment.

[0016] From this point, desirable method comprises the process i), ii) and iii) as defined by above described, and the additional irradiation process ia) is done before the process ii) by irradiating hardener which is shown by formula I using chemical ray in order to activate the hardener. This additional process may be done by irradiating the prepreg being formed in the process i) or impregnating a mixture of epoxy resin and initiator, which is shown by formula I which has been irradiated in advance, into fibrous substrate. Intensity and wave length of irradiation ray to be used will depend on the property of initiator. Absorption of initiator may be within UV region or visible region, 250 to 600 nm, for example, according to the structure of arene ligand.

[0017] According to the property of latent hardener, the curing composition may further contain sensitizer for said hardener.

[0018] In order to increase viscosity of resin

prior to applying the process ii) after impregnation and irradiation, heating the material for 70 to 120 °C, for example, will be convenient.

[0019] In the process ii), desired number of individual layer comprising materials being obtained in advance are laminated. This layers may be composed with those comprising identical material, or additive layers comprising other materials may exist. The layers comprising other materials are representatively foil, for example copper or aluminum foil, or other reinforced material, for example mat or nonwoven fabric made of fibrous reinforcement material.

[0020] In the process iii), the parts being obtained in the process ii) are compression formed then cured by heating. The operational condition in the process ii) may be held constant or varied. Therefore for example, the temperature and pressure of the first process may be adjusted so that viscosity of resin will reduce to desired range as a result of increase of temperature while practically curing does not occur at all yet or curing speed is very slow. The pressure and/or temperature may be increased to obtain desired increase speed of viscosity. These increase may be done continuously or intermittently. For example, because pressure is able to be increased proportionally to the increase of viscosity, and as a result, the temperature increases continuously.

[0021] However, the pressure and temperature are able to be set at the start of the process ii), therefore, crosslinking almost immediately starts, as a result. This operation is convenient in a case of low viscosity matrix resin. Initial compression in this case normally eliminates entrapped gas from laminate. In this type of system, normally there only is a reduction of viscosity for a short time before the curing increases the viscosity.

[0022] The process iii) is able to be done by non-continuously with a multi-stage press or continuously with continuous laminator.

[0023] In desirable form of this method, the

process ii) and iii) are continuously done. In this method, web made of a material which is able to be obtained in the process i) is sent through a continuous laminator being able to heat simultaneously with desired layers continuous body with web comprising other laminated material in order to bond together as desired.

[0024] The process i) may be done separately from said form of this method by having a fibrous substrate contact with a curing composition then winding thus obtained web on a spool.

[0025] However, the process i) may be done simultaneously with the processes ii) and iii) by simultaneously passing a web comprising fibrous substrate through a resin bath prior to the process ii).

[0026] In the continuous process, use of rapid activation initiator which is shown by formula I is especially desirable. As those initiators, compounds being shown by formula I (in the formula, X⁻ shows AsF_6^- , and most preferably it shows SbF_6^-).

[0027] In the normal method which is above described form, chemical ray is irradiated to the web comprising impregnated material prior to have it pass through a continuous laminating machine. Irradiation may be done prior to the impregnation or immediately after the impregnation, or immediately before the actual contacting process.

[0028] The compression forming pressure in the process ii) is normally 1 to 60 bar, preferably 10 to 50 bar. Curing temperature is generally 50 to 200 °C, preferably 80 to 200 °C and most preferably it is 100 to 200 °C. Compression time depends on individual curing composition and it is 0.1 to 120 minutes, preferably 0.1 to 60 minutes, and most preferably it is 0.1 to 20 minutes.

[0029] The most preferable fibrous substrate in the process i) is glass cloth or paper.

[0030] The compression pressure and the temperature normally depends on curing composition being used. The controlling

factors in selection of experimental parameters are representatively reactivity and bonding condition of individual resin/hardener mixture.

[0031] Said conditions which are necessary for individual cases are able to be selected and optimized based on above described standards.

[0032] Stabilizer components (c) which are suitable for the composition of this invention are aromatic amine (c1) and (c2) of above described definition containing 1 to 4 of NH_2 groups. Those compounds containing 2, 3 or 4 of NH_2 groups are able to be conveniently produced by condensation bonding substituted aniline [component (c1)] with aldehyde or ketone, formaldehyde for example, or by reacting amino acid [component (c2)] with a compound which is able to ester condensation bond and containing 2 to 4 of OH groups, for example.

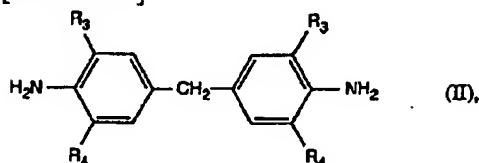
[0033] The amines to be used as the components (c1) and (c2) may be mono-nuclear or bi-nuclear. The bi nuclear compound may contain condensation and non-condensation circles.

[0034] Alkyl section of the alkyl substituted group or alkoxy substituted group of the component (c1) may be linear chain or branched chain. Suitable alkyl groups are representatively methyl group, ethyl group, n-propyl group and iso-propyl group, butyl group, pentyl group, hexyl group, octyl group and decyl group. Suitable cyclo-alkyl groups are representatively, cyclo-pentyl group and cyclo-hexyl group. Suitable aryl groups are representatively, phenyl group and naphthyl group. Suitable halogen substituted groups are, iodine atom, bromine atom and desirably chlorine atom.

[0035] desirable component (c1) contains one or two of NH_2 groups and has pKa value 3 to 4.5, and has at least one of alkyl group at ortho-position of each amino group. Especially desirable component (c1) is 2,6-di-alkyl aniline or compounds which are shown by

following formula II:

[Formula 5]



[in the formula, R_3 represents chlorine atom or alkyl group, and R_4 shows hydrogen atom or alkyl group], however, preferably they are 2,6-di-isopropyl aniline or compounds being shown by the formula II [in the formula, R_3 and R_4 are mutually independent and show alkyl group of carbon number 1 to 3, preferably methyl group, ethyl group or isopropyl group].

[0036] Especially suitable and representative examples are, 2,6-di-isopropyl aniline, bis(4-amino-3,5-diethyl-phenyl)methane, bis(4-amino-3-methyl-5-isopropyl-phenyl)methane, bis(4-amino-3-ethyl-5-methyl-phenyl)methane, bis(4-amino-3,5-diethyl-phenyl)methane, bis(4-amino-3-methyl-phenyl)methane, and bis(4-amino-3-chloro-phenyl)methane.

[0037] The substitute group in ortho- or para- position against the amino group of the stabilizer component (c2) electron supplying group for example, carboxyl group, ester group, carbonyl group, sulfone group or sulfoxide group.

[0038] Group R in these groups show alkyl group, cyclo-alkyl group, aryl group, and those which are described regarding corresponding substituted groups of the component (c1) meet said groups.

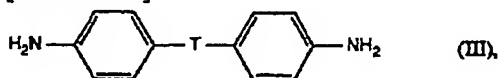
[0039] R as the amino-aryl group are representatively amino-naphthyl group or amino-phenyl group, for example 1-amino-4-naphthyl group, 2-amino-6-naphthyl group, 2-amino-7-naphthyl group or 2-, 3- and preferably 4-amino-phenyl group.

[0040] When R shows $-\text{R}_5-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ group, R_5 preferably shows alkylene group of carbon number 2 to 10, and amino group preferably exists at para-

position of the phenyl cycle.

[0041] Desirable component (c2) is a compound containing one or two of NH_2 group and having 2 to 3.5 of pKa value. Examples of desirable compounds are anthranil acid or compound being shown by following formula III:

[Formula 6]



[in the formula, T shows CO group, SO group, and preferably SO_2 group, $-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{OC}-$ group or $-\text{COO}(\text{CH}_2)\text{OOC}-$ group (in the formula, 2 shows 2 to 6, preferably 2)].

[0042] Suitable components (c2) are representatively, 4-amino benzoic acid, anthranil acid, bis(4-amino-phenyl)sulfone, bis(4-amino-phenyl)sulfoxide, bis(4-amino-phenyl)ketone, 1,3-propane-diol- bis(4-amino-benzoate) or di-, tri- or tetra-ethylene-glycol- bis(4-amino-benzoate).

[0043] Concrete examples of suitable bi-pyridine for the use as the component (c3) are, 2,3-, 2,4-, 3,3'-, 4,4'- and preferably 2,2'-piperydine. These components (c3) are less desirable stabilizers than said amine components (c1) and (c2).

[0044] The stabilizer components (c1) and C2) may be used by themselves in curing mixture, or if appropriate, it may be partially or completely reacted with the epoxy resin prior to the addition of iron-arene complex (b). This pre-reaction is desired to be done at increased temperature, for example 100 to 200 °C. However, in the form of this invention, desired form is a form to use the components (c1) and (c2) without pre-reaction.

[0045] As described above, the stabilizer (c) practically improves storage stability of compositions of this invention after activation of photo-initiator after irradiation without causing heating-activation crosslinking reaction which should be done after the storage. This crosslinking still occurs rapidly

and completely at increased temperature, and provides crosslinked products having excellent properties.

[0046] This characteristic is totally astonishing because opposite behavior of specific amine being combined with iron-arene complex for curing epoxy resin has been disclosed in EP-A-295211. In said publication, epoxy resin base positive type photo-resist composition is disclosed, and this composition contains iron-arene complex as photo-initiator in addition to containing latent urea or imidazole curing agent. The irradiated regions of positive type resist is significantly different in their cure level from the cure level of not irradiated regions. After heat treatment, not irradiated regions completely cure, thus those become practically insoluble in normally used development solutions, and as a result, irradiated regions are soluble in the same development solutions because they are hardly cured yet. This characteristic is based on the mutual effect of the iron-arene complex initiator, and it is activated by using urea or imidazole curing agent within irradiated regions, and as a result, the activation initiators are not effective curing agent in heat treatment as well as amine curing agent.

[0047] Surprisingly, the stabilizer (c) of this invention is able to improve the storage property of irradiated compositions without harming workability and final properties of them.

[0048] Almost all epoxy resins are suitable for the use as the epoxy resin (a) of the composition of this invention. Concrete examples of those epoxy resins are as follows.

[0049] I) Poly-glycidyl and poly(β -methyl-glycidyl) ester which are able to be obtained by reacting a compound having at least two of carboxyl groups in a molecule with epichlorohydrin or glycerol-di-chlorohydrin, or (β -methyl-epichlorohydrin).

[0050] Aliphatic poly-carboxylic acid may be used as the compound having at least two of carboxyl groups in a molecule. Concrete

examples of these poly-carboxylic acids are, oxalic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, and dimerized or trimerized linolenic acid.

[0051] For example, it is able to use alicyclic carboxylic acid such as tetra-hydro-phthalic acid, 4-methyl-tetra-hydro-phthalic acid, hexa-hydro-phthalic acid or 4-methyl-hexa-hydro-phthalic acid may be used.

[0052] Further for example, aromatic poly-carboxylic acid such as phthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid may be used.

[0053] II) Poly-glycidyl or poly ((β -methyl-glycidyl)ether which are derived from a compound having at least two of alcoholic hydroxyl group and/or phenolic hydroxyl group and epichlorohydrin or β -methyl-epichlorohydrin.

[0054] Examples of compounds containing at least two alcoholic hydroxyl group is, non-cyclic alcohol, for example ethylene glycol, di-ethylene glycol and higher poly(oxy-ethylene) glycol, propane-1,2-diol or poly(oxy-propylene) glycol, 1,3-propane diol, 1,4-butane diol, poly(oxy-tetra-methylene) glycol, 1,5-pentane diol, 1,6-hexane diol, 2,4,6-hexane triol, glycerol, 1,1,1-tri-methylol propane, penta-erythritol, sorbitol, and poly-epichlorohydrin.

[0055] Those ethers may be also derived from 1,4-di-hydroxy-cyclohexane, bis(4-hydroxy-cyclo-hexyl)methane, 2,2-bis(4-hydroxy-cyclo-hexyl)propane or 1,1-bis(hydroxy-methyl)cyclo-hex-3-en, for example.

[0056] The epoxy compounds also may be derived from mono-nucleus phenol such as resorcinol or hydroquinone, for example; they are based on multi-nucleolus phenols such as bis(4-hydroxyl-phenyl) methane, 4,4'-di-hydroxyl-di-phenyl, bis(4-hydroxyl-phenyl) sulfone, 1,1,2,2-tetra-kis(4-hydroxyl-phenyl) ethane, 2,2-bis(4-hydroxyl-phenyl) propane and 2,2-bis(3,5-di-bromo-4-hydroxyl-phenyl)

propane, and also they are based on novolacs which are able to be obtained by condensation of aldehyde, for example formaldehyde, acetaldehyde, chloral or furfuraldehyde and phenols, for example phenol, or phenol of which nucleolus has been substituted with chlorine atom or alkyl group of carbon number 1 to 9, for example 4-chloro-phenol, 2-methyl-phenol or 4-tertiary-butyl-phenol, or condensation with bis-phenol.

[0057] These epoxy resins include epoxy resins with higher molecular weight and higher melting point which are able to be obtained by reacting relatively low molecular weight and low melting point or liquid epoxy resin with multi-functional compound in pre-reaction, for example. The starting materials for these pre-reaction products are bis-phenol base representatively, for example bis-phenol A base low molecular weight di-glycidyl ether, and this is reacted with bis-phenol in less than equivalent, for example bis-phenol A or tetra-bromo-bis-phenol A, by a method which is known to the public, to make into higher molecular weight compound.

[0058] This reaction is known to the public and for example it is described in "Encyclopedia of Chemical technology" Volume 9, page 275 to 276 (J. Willey & Sons, New York, 1980).

[0059] III) Poly (S-glycidyl) compound, preferably di-S-glycidyl derivative being derived from diol, for example 1,2-ethane diol or bis(4-mercapto-methyl-phenyl)ether.

[0060] IV) Alicyclic epoxy resin, for example bis(2,3-epoxy-cyclo-pentyl) ether, 2,3-epoxy-cyclo-pentyl-glycidyl ether, or 1,2-bis(2,3-epoxy-cyclo-pentyl-oxy) ethane, or 3,4-epoxy-cyclo-hexyl-methyl-3',4'-epoxy-cyclo-hexane-carboxylate.

[0061] However, epoxy resins wherein the 1,2-epoxy group is bonded with different hetero atoms or functional groups may be used. Those compounds contain glycidyl ether / glycidyl ester of salicylic acid.

[0062] Mixture of epoxy resin may be used

as curing mixture if desired.

[0063] In order to control the viscosity slope in the process iii) of this invention, use of modified epoxy resin may be convenient to secure higher initial viscosity and further rapid increase of viscosity in the compression process.

[0064] This may be done by modifying epoxy resin by a partial reaction using epoxy curing agent that functions at increased temperature, representatively anhydride curing agent, or by mixing minimum amount of epoxy resin and multivalent phenol, preferably novolac.

[0065] Amount of the modifying agent shall be selected not to a level that viscosity of resin to be modified will increase but reduction of the epoxy resin at process iii) at initial stage will not occur.

[0066] In this form of the method of this invention, it is desirable to have poly-glycidyl ether, preferably di-glycidyl ether of bis-phenol which may be pre-reacted react with cyclic anhydride of poly-carboxylic acid, especially anhydride of alicyclic di-carboxylic acid. In another desirable form of this modification, it is desirable to react poly-glycidyl ether, preferably glycidyl ether of bis-phenol which may be pre-reacted with minimum amount of novolac, preferably phenol-formaldehyde novolac or cresol-formaldehyde novolac.

[0067] π -arene R_1 or R_2 of iron-arene complex (b) is normally basic hetero-cyclic aromatic or preferably carbon-cyclic aromatic group (this may be either mono-nucleus or multi-nucleus and when it is multi-nucleus, it does not have to be not condensed nor condensed). These groups may be non-substituted or is* substituted with non-basic group.

* *Translator's note: This "is" should be a mistake of "may be".*

[0068] π -arene R_1 or R_2 of iron-arene complex (b) is carbon-cyclic aromatic hydrocarbon having suitably 6 to 24 and preferably

6 to 12 of carbon atoms, or hetero-cyclic aromatic hydrocarbon having 4 to 11 of carbon atoms and contains 1 or 2 of O or S atoms, and these groups may be substituted with identical or different monovalent groups such as halogen atoms, preferably chlorine atoms or bromine atoms, or alkyl groups of carbon number 1 to 8, alkoxyl groups of carbon number 1 to 8 or one phenyl group or more than that, for example. Non-condensation nucleus π -arene group may be directly bonded or bonded via bonding group of $-\text{CH}_2-$ group, $(\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ group, $-\text{CH}=\text{CH}-$ group, $-\text{O}-$ group, $-\text{S}-$ group, $-\text{SO}_2-$ group or $-\text{CO}-$ group, for example.

[0069] The alkyl group and alkoxy group may be in linear chain shape or in branched chain shape. representative ones of the alkyl group and alkoxy group are methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, secondary butyl group, tertiary butyl group, n-pentyl group, n-hexyl and n-octyl group; methoxy group, ethoxy group, n-propoxy group, iso-propoxy group, n-butoxy group, n-hexyl-oxy group and n-octyl-oxy group. Alkyl group or alkoxy group of carbon number 1 to 4 is desirable. Desirable substituted π -arene are above described substituted groups and preferably those which contain 1 or 2 of methyl group, ethyl group, n-propyl group, iso-propyl group, methoxy group or ethoxy group.

[0070] R_2 is further may be indenyl anion, preferably cyclo-penta-dienyl anion, and these anions may be substituted with identical or different groups, representatively one or more of alkyl group of carbon number 1 to 8 or alkoxy group of carbon number 1 to 8. R_2 shows preferably non-substituted indenyl anion, and most preferably non-substituted cyclo-penta-dienyl anion.

[0071] Concrete examples of suitable of π -arene R_1 or R_2 are, benzene, toluene, xylene, ethyl benzene, cumene, methoxy benzene, ethoxy benzene, di-methoxy benzene, p-chloro-toluene, m-chloro-toluene, chloro-

benzene, bromo-benzene, dichloro-benzene, tri-methyl-benzene, tri-methoxy-benzene, naphthalene, 1,2-dihydro-naphthalene, 1,2,3,4-tetra-hydro-naphthalene, methyl-naphthalene, methoxy-naphthalene, ethoxy-naphthalene, chloro-naphthalene, bromo-naphthalene, bis-phenyl, stilbene, indene, 4,4'-dimethyl-biphenyl, fluorene, phenanthrene, anthracene, 9,10-dihydro-anthracene, tri-phenyl, pyrene, naphthacene, coronene, thiophene, cromene, xanthene, thio-xanthene, benzofuran, benzo-thiophene, naphtho-thiophene, thianthrene, di-phenylene oxide and di-phenylene sulfide.

[0072] Concrete examples of anions of substituted cyclo-penta-diene are, anion of methyl-cyclo-penta-diene, ethyl-cyclo-penta-diene, n-propyl-cyclo-penta-diene, and n-butyl-cyclo-penta-diene, or anion of dimethyl-cyclo-penta-diene.

[0073] When a shows 2, R2 show preferably substituted indenyl anion, or preferably cyclopenta-dienyl anion.

[0074] Index x preferably show 1. Index b preferably show 1.

[0075] X⁻ preferably shows anion being shown by [LQ]⁻.

[0076] Q preferably show fluorine atom.

[0077] L preferably shows As or Sb, and most preferably it shows Sb.

[0078] However, anion X⁻ may be anion of partially fluorinated or per-fluorinated aliphatic or aromatic sulfonic acid.

[0079] Desirable anion X⁻ is anion of per-fluorinated aliphatic or per-fluorinated aromatic organic sulfonic acid.

[0080] Examples of those anions are, anion of per-fluoro-alkane-mono-sulfonic acid of carbon number 1 to 8 or anion of per-fluorobenzene or per-fluoro-toluene-mono-sulfonic acid, for example, for example CF₃SO₃⁻, C₂F₂SO₃⁻, C₂F₇SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻, C₆F₁₃SO₃⁻, C₈F₁₇SO₃⁻, C₆F₅SO₃⁻, and CF₃-C₆F₄SO₃⁻.

[0081] All these anions are very weak nucleophilic.

[0082] Desirable anion X⁻ are, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻ or SbF₅(OH)⁻, and CF₃SO₃⁻.

[0083] Among these ions, use of AsF₆⁻ and SbF₆⁻ are especially desirable. These lastly described initiators containing anion is desired to contain SbF₆⁻ which causes rapid curing of epoxy resin mixture.

[0084] The compounds being shown by the formula I are able to be produced by similar method which has been known to the public. Production method of this type of metallocene complex containing complex halogen anion is described in EP-A-94915, for example.

[0085] Other compounds containing anion and being shown by the formula I are able to be produced by modified method of the method being disclosed in this document by introducing anion of acid HX⁻ (in the formula, HX⁻ shows the same meaning with what is defined in above) in place of anion of complex acid by a method which is known to the public.

[0086] Especially desirable compounds being shown by the formula I is a compound which is shown by the formula I and shows a and d show 1 in the formula and R₁ is stilbene group or benzene or naphthalene group (these are substituted with alkyl group of carbon number 1 or 2, or alkoxy group of carbon number 1 to 4), and R₂ shows non-substituted cyclo-penta-dienyl anion, X⁻ is BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, CF₃SO₃⁻ and preferably SbF₆⁻, and especially includes compounds which is shown by the formula I wherein R₁ shows isopropyl benzene or methyl naphthalene and X⁻ shows SbF₆⁻.

[0087] Representative examples of suitable compounds being shown by formula I are, (η⁶-isopropyl-benzene) (η⁵-cyclopentadienyl) iron (II) hexa-fluoro-antimonate, (η⁶-isopropyl-benzene) (η⁵-cyclopentadienyl) iron (II) tri-fluoro-methane-sulfonate or (η⁶-isopropyl-benzene) (η⁵-cyclopentadienyl) iron (II) hexa-fluoro-phosphate, (η⁶-stilbene)

(η^5 -cyclo-penta-dienyl) iron (II) hexa-fluoro-antimonate or (η^6 -stilbene) (η^5 -cyclo-penta-dienyl) iron (II) hexa-fluoro-phosphate, (η^6 -methyl-naphthalene) (η^5 -cyclo-penta-dienyl) iron (II) hexa-fluoro-antimonate or (η^6 -methyl-naphthalene) (η^5 -cyclo-penta-dienyl) iron (II) hexa-fluoro-arsenate and (η^6 -naphthalene) (η^5 -cyclo-penta-dienyl) iron (II) tetra-fluoro-borate. Most preferably, the compounds being described with the formula I are (η^6 -methyl-naphthalene) (η^5 -cyclo-penta-dienyl) iron (II) hexa-fluoro-antimonate, and most especially (η^6 -isopropyl-benzene) (η^5 -cyclo-penta-dienyl) iron (II) hexa-fluoro-antimonate.

[0088] The composition of the invention is composed by preferably containing the component (b) at 0.2 to 5 weight percent, preferably 0.5 to 2 weight percent, and the component (c) at 0.05 to 2 weight percent, preferably 0.1 to 1 weight percent, to the epoxy resin (a).

[0089] The curing composition may further contain other additives. Those additives are substances that improve workability of curing composition and/or this composition.

[0090] Representative examples of those modifiers are, filler or extending agent, for example chalk, talc, kaolin, mica, gypsum, titanium dioxide, quartz powder, alumina, cellulose, ground dolomite, ???*, silica having large specific surface area (commercially sold as registered brand name Aerosil), bentonite, powder PVA, polyolefin, and further metal powder, for example powders of copper, silver, aluminum or iron, anti-burning agent, for example antimony tri-oxide, colorants, for example dyes and pigments photo-stabilizer for improving durability of final composition against UV light, mold release agent for separating individual layer being formed in the process i) in intermediate process, for example release liner, film forming varnish or wax, thixotropic agent, for example high dispersion silicic acid, reactive thinner, for example phenyl or cresyl-glycidyl

ether, butane diol-glycidyl ether or hexa-hydro-phthalic acid glycidyl ether, inert thinner for preparing impregnating solution of highly viscous or solid epoxy resin mixture, for example chlorinated aliphatic or aromatic hydrocarbon, for example dichloromethane, tri-chloromethane, tetra-chloromethane, chloro-benzene, aromatic hydrocarbon, for example toluene, xylene, or aliphatic ketone, for example acetone or methyl ethyl ketone.

**This must be a typing mistake in Japanese word processing. Japanese sound as printed is "Worasutonaito" which is not allowed in Japanese spelling rule.*

[0091] As other modifiers, sensitizer and/or oxidizer, for example anthracene or cumene-hydro-peroxide, may be used.

[0092] The laminate of this invention may be especially used for producing print circuit boards and insulators.

[0093]

[Embodiment examples] This invention is explained in detail with following embodiment examples.

[0094] Embodiment example 1

A solution is prepared with 1000 g of bis-phenol A base industrial grade glycidyl ether being dissolved in methyl-ethyl-ketone and bromided (epoxy value 1.85 equivalent/kg), 3.5 g of (η^6 -isopropyl benzene) (η^5 -cyclo-penta-dienyl) iron (II) hexa-fluoro-antimonate (abbreviated as "photo-initiator I"), and 5.6 g of 2,6-di-isopropyl aniline. Concentration of the photo-initiator and aromatic amine is 0.5 and 0.8 weight percent, respectively to solid epoxy resin.

[0095] This solution is impregnated into glass cloth web (weight in unit area is 200 g/m²). Before removing the solvent in circulating air oven at 150 °C for 2 minutes, the impregnated glass cloth is let drip for a few minutes in room temperature. The cloth of which solvent has been removed is let pass under a UV lamp [Fusion D-lamp, 80 W/cm] as a speed of 2.7 m/min., and at this time the solid epoxy resin is made into wave pattern

on outside of the dried cloth, then other cloth is cut at a size of 15 x 15 cm.

[0096] Minimum melt viscosity of the resin being made into wave pattern is measured by using a corn plate viscometer at 100 °C, and is shown in Table 2. 8 sheets in 15 x 15 cm each are converted by a heating press together into a laminate, by pressing first at 170 °C under 1 to 5 bar of pressure for 20 seconds then at 170 °C under 30 bar for 15 minutes. Glass transition temperatures of the final products are shown in Table 2.

[0097] The cloth section which has been dried then irradiated is stored in room temperature, then converted again after 28 days as same as above described. Resin is made to be in wave shape on outside of dried cloth, then a laminate is made under the same

compress forming condition. Melt viscosity and glass transition temperature Tg of this resin is show in Table 2.

[0098] Embodiment examples 2 through 7 and 9 through 15

Resin solution that was used in Embodiment example 1 is prepared. Photo-initiator (shown by I) and modifiers which are shown in Table 1 (amounts described here are weight parts against solid resin) are added to this resin solution. These solutions are converted as described in Embodiment example 1. Melt viscosities and glass transition points Tg after storage in a condition which is able to store are shown in Table 2.

[0099]

[Table 1]

Table 1: Chemical structure and amount of photoinitiator and stabilizer in Embodiment examples 1 through 7 and 9 through 15

Embodiment example	Photoinitiator (weight %)	Stabilizer (weight %)
1	I: 0.5 %	2,6-di-isopropyl-aniline: 0.8 %
2	I: 1.0 %	bis (4-amino-3,5-di-ethyl-phenyl)methane: 0.5 %
3	I: 0.5 %	bis (4-amino-3-isopropyl-5-methyl-phenyl) methane: 0.5 %
4	I: 0.5 %	bis (4-amino-3,5-di-isopropyl-phenyl) methane: 0.5 %
5	I: 0.5 %	bis (4-amino-3-ethyl-5-methyl-phenyl) methane: 0.5 %
6	I: 0.5 %	4,4'-di-amino-di-phenyl-sulfone: 0.8 %
7	I: 0.5 %	1,3-propane-diol-bis(4-amino-benzoate): 0.4 %
9	I: 0.5 %	2,2'-piperidine: 0.5 %
10	I: 1.0 %	anthranilic acid: 0.5 %
11	I: 0.5 %	anthranilic acid: 0.5 %
12	I: 1.0 %	diethyl-tolulene-di-amine: 0.5 %
13	I: 0.5 %	mixture of 2,4-diamino-3,5-diethyl-toluene (approximately 20 %) and 2,6-diamino-3,5-diethyl-toluene (approximately 80 %), [Detda-80: Lonza Basel]: 0.5 %
14	I: 1.0 %	3-dimethyl-amino-benzoic acid: 0.2 %
15	I: 1.0 %	4-dimethyl-amino-benzaldehyde:

[0100] Embodiment example 8

1524 g of industrial grade bis-phenol A base di-glycidyl ether (epoxy value 5.27 equiva-

lent/kg) and 790 g of tetra-bromo-bis-phenol A are mixed in a flask, then heated at 170 °C until the tetra-bromo-bis-phenol A com-

pletely reacts with the glycidyl ether. Epoxy value in this case is 1.22 equivalent/kg.

[0101] Then 9.0 g of bis(4-amino-3,5-diethyl-phenyl)methane is added and this mixture is held at about 170 °C until the amine completely react with the epoxy resin. Then, it is cooled down and 583 g of methyl ethyl ketone is added to the reaction mixture.

[0102] To 450 g of this epoxy resin, 1.8 g of the photo-initiator I of Embodiment example 1 is added: its concentration is 0.5 % to the

epoxy resin. This solution is converted as same as Embodiment example 1 except for treating impregnated glass cloth without solvent under a UV lamp at a speed of 2.0 m/min. Minimum melt viscosity and glass transition temperature are measured under a condition which is able to store and after storage (refer to Table 2).

[0103]

[Table 2]

Table 2 Melt viscosity and Tg of Compositions of Embodiment examples 1 through 15

Embodiment example	Storage period in room temperature (days)	Viscosity at 100 °C (poise)	Tg (°C)
1	0	1280	142
	28	1280	140
	120	1410	139
2	0	1480	137
	28	1780	136
	85	1990	136
3	0	840	136
	28	860	135
	85	850	134
4	0	840	132
	28	845	135
5	0	900	135
	85	960	135
6	0	1670	141
	28	2070	139
7	0	1550	138
	28	1830	139
	107	1950	138
8	0	350	141
	28	420	142
	86	480	141
9	0	1200	138
	31	1680	137
10	0	1485	141
	26	1790	140
11	0	900	139
	29	1075	138
12	0	1150	143
	44	1070	141
13	0	790	130
	28	760	132
14	0	920	144
	30	1190	143
15	0	1290	144
	28	1630	142

[0104] The melt viscosities which are shown in table 2 show good storage stability of the composition of this invention after irradiation. Even after storage of 28 days or longer than that, viscosity increase of the compositions is little and this indicates that curing did not occur at all or practically did not occur. The same conclusion may be obtained from glass transition temperatures. This temperature is measured with well cured system (applying thermal activation after changing storage period of irradiated mixtures). As it is apparent, measured Tg hardly changes even after extended storage. The differences are within average error range in measurement accuracy.

[0105] Control example (no stabilizer)

A solution comprising 700 g of the epoxy resin being used in Embodiment example 1 and 2.4 g of photo-initiator I. Concentration of the photo-initiator is 0.5 5 to the epoxy resin as same as Embodiment example 1,

however, stabilizer is not used at all. This solution is converted as same as Embodiment example 1. Minimum melt viscosity is measured at 100 °C and glass transition temperature is measured at room temperature as a function of storage at room temperature.

[0106]

	viscosity (poise) Tg (°C)	
Value at 0 day		
in storage condition	1335	141
Value after 1 day	1610	139
Value after 4 days	1870	136

[0107] Compared to Embodiment examples 1 through 9, viscosity increases very rapidly (40 % in only 4 days after). Tg reduces by 5 °C during this period.

[0108] This Control example shows that irradiated resin does not have storage stability without existence of amine and the essential property practically changes after passing short 4 days.

Continued from front page.

(51)Int.Cl. ⁵	ID Code	Office control number	FI	Location to show technology
C08J 5/24	CFC	7188-4F		
//C08L 63:00				

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-227625

(43)公開日 平成4年(1992)8月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/68	N K M	8416-4 J		
B 3 2 B 27/38		7016-4 F		
C 0 8 G 59/50	N J A	8416-4 J		
	N J E	8416-4 J		
C 0 8 J 5/06	C F C	7188-4 F		

審査請求 未請求 請求項の数16(全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-104885	(71)出願人	390023146 チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフト C I B A - G E I G Y A K T I E N G E S E L L S C H A F T スイス国 4002 バーゼル クリベツクシ ユトラーセ 141
(22)出願日	平成3年(1991)4月10日	(72)発明者	テオバルト ホイク スイス国, 4402 フレンケンドルフ, ウン テレ フリュウアツカーストラーセ 12
(31)優先権主張番号	1 2 2 6 / 9 0 - 5	(72)発明者	クルト マイエル スイス国, 4106 テルヴィル, シュテファ ンストラーセ 66
(32)優先日	1990年4月10日	(74)代理人	弁理士 尊 経夫 (外2名)
(33)優先権主張国	スイス (CH)		

(54)【発明の名称】 鉄-アレーン錯体及び特定のアミンからなるエポキシ樹脂組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 貯蔵安定性の優れたエポキシ樹脂組成物を得る。

【構成】 エポキシ樹脂と (η^5 -イソプロピルベンゼン) (η^5 -シクロペンタジエニル) 鉄 (I I) ヘキサフルオロアンチモネートと2, 6-ジイソプロピルアニリンとからなる組成物。

【効果】 輻射線の照射後でさえも相当な期間に渡って室温で貯蔵安定性であり、しかも高められた温度でまだ急速に硬化される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エポキシ樹脂、

(b) 次式 I :

【化1】

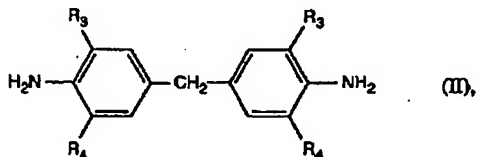


〔式中、a及びbは互いに独立して1又は2を表わし、
R₁はπ-アレーンを表わし、R₂はπ-アレーン又は
インデニル若しくはシクロペンタジエニルアニオンを表
わし、X⁻はアニオン〔LQ〕⁻又は一部フルオル化
若しくはパーフルオル化された脂肪族若しくは芳香族
スルホン酸のアニオンを表わし、LはB、P、As又は
Sbを表わし、Qは弗素原子を表わすか又は基Qの幾つ
かはヒドロキシル基を表わしてもよく、そしてmはLよ
り1多い原子価を表わす〕で表わされる鉄-アレーン錯
体、及び(c) (c1) pKa値2-5を有し且つNH
₂基1ないし4個及び各アミノ基のオルト位に少なくと
も1個の置換基(この置換基は炭素原子数1ないし10
のアルキル基、炭素原子数1ないし10のアルコキシ
基、炭素原子数5及び6のシクロアルキル基、炭素原子
数6ないし10のアリール基又はハロゲン原子を表わす
が、但しアミノ基の両オルト位にはハロゲン原子は全く
存在しない)を含む芳香族アミン、又は(c2) pKa
値2-5を有し且つNH₂基1ないし4個及び各アミノ
基のオルト又はパラ位に1個の置換基(この置換基は-
COOH基、-COOR基、-COR基、-SO₂R基
又は-SOR基を表わし、そしてRは-H基、アルキル
基、シクロアルキル基、アリール基、アミノアリール基
又は-R₅-OOC-C₆H₄-NH₂基を表わし、そ
してR₅はアルキレン基を表わす)を含む芳香族アミ
ン、又は(c3) ピリジン、からなる群から選択され
た安定剤からなり、エポキシ樹脂(a)に対して、成分
(b) 0.1-10重量%及び成分(c) 0.02-5
重量%を含んでなる硬化性組成物。

【請求項2】 成分(c1)がNH₂基1又は2個を含
み且つpKa値3-4.5、及び各アミノ基のオルト位
に少なくとも1個のアルキル基を有する請求項1記載の
組成物。

【請求項3】 成分(c1)が2,6-ジアルキルアニ
リン又は次式II:

【化2】



〔式中、R₃は塩素原子又はアルキル基を表わし、そし
てR₄は水素原子又はアルキル基を表わす〕で表わされ
る化合物である請求項1記載の組成物。

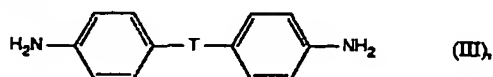
【請求項4】 成分(c1)が2,6-ジイソプロピル

アニリン又は式III〔式中、R₃及びR₄は互いに独立
して炭素原子数1ないし3のアルキル基、好ましくはメ
チル基、エチル基又はイソプロピル基を表わす〕で表わ
される化合物である請求項3記載の組成物。

【請求項5】 成分(c2)がNH₂基1又は2個を含
み且つpKa値2-3.5を有する請求項1記載の組成
物。

【請求項6】 成分(c2)がアントラニル酸又は次式
III:

10 【化3】



〔式中、TはCO基、SO基及び、好ましくはSO
₂基、-COO(CH₂CH₂O)OC-基又は-C
OO(CH₂)OOC-基(式中、nは2-6、好ま
しくは2を表わす)を表わす〕で表わされる化合物であ
る請求項1記載の組成物。

【請求項7】 成分(c3)が2,3'-、2,4'-
-、3,3'-、4,4'-及び、好ましくは2,2'-
-ビピリジンである請求項1記載の組成物。

【請求項8】 鉄-アレーン錯体(b)が式I〔式中、
a及びbは1を表わし、R₁はスチルベン基又はベンゼ
ン若しくはナフタレン基(これは1又は2個の炭素原子
数1ないし4のアルキル基又は炭素原子数1ないし4の
アルコキシ基により置換されている)を表わし、R₂は
非置換シクロペンタジエニルアニオンを表わし、そし
てX⁻はBF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、CF₃SO
₃⁻及び、好ましくはSbF₆⁻を表わす〕で表わされ
る化合物である請求項1記載の組成物。

【請求項9】 式中、R₁がイソプロピルベンゼン基又
はメチルナフタレン基を表わし、そしてX⁻がSbF₆⁻
を表わす請求項8記載の組成物。

【請求項10】 エポキシ樹脂(a)に対して、成分
(b) 0.2-5重量%、好ましくは0.5-2重量%
及び成分(c) 0.05-2重量%、好ましくは0.1
-1重量%を含んでなる請求項1記載の組成物。

【請求項11】 成分(a)、(b)及び(c)に加え
て、酸化剤としての電子受容体及び/又は式Iで表わさ
れる化合物のための増感剤からなる請求項1記載の組成
物。

【請求項12】 繊維状基材及び請求項1記載の組成物
からなるプレプレグ。

【請求項13】 繊維状基材及び請求項1記載の組成物
を照射することにより得ることができる活性化組成物か
らなるプレプレグ。

【請求項14】 請求項12又は請求項13に記載され
たプレプレグを加熱-活性化硬化に付すことにより得る
ことができるラミネート。

【請求項15】 1) 繊維状基材を請求項1記載の硬化

性組成物と接触させることにより層を形成する工程、

11) 一緒に結合すべき少なくとも2種の積層された材料からなり、その少なくとも1種は工程1)において得ることができる層(ここでは、硬化性材料は実質的に未変性の形態である)である連続層を形成する工程、及び111) 圧力及び温度を、本工程開始時には液体母材樹脂が形成され該樹脂の粘度を初期には閉じ込められガスが連続層からほとんど完全に逃げるように低圧下で下させそして続く架橋反応の間の粘度の増加が圧縮成形型からの樹脂の流れがこの成形型の接着を起こさないほどに速いように選択して、前記連続層を高められた温度で圧縮する工程、からなるラミネートの製造方法。

【請求項16】工程1) から得ることができる材料からなるウェブを、所望により一緒に結合すべき他の積層された材料からなるウェブと一緒に、加熱可能な連続貼り合わせ機の間を各々の所望の層の連続体について同時に通過させるように工程11) 及び111) を行うことからなる請求項15記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエポキシ樹脂、開始剤としての特定の鉄-アレーン錯体及び安定剤としての特定のアミンからなる硬化性エポキシ樹脂組成物、前記組成物を使用することにより得ることができるプレプレグ及びラミネート、並びに前記ラミネートの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】鉄-アレーン錯体を包含するメタロセン錯塩を含むカチオン硬化性混合物は、開始剤としてEP-A-94915に開示されている。

【0003】エポキシ樹脂をベースとするラミネートを製造するために、通常選択された硬化剤/促進剤混合物、例えばジシアンジアミン/ベンジルジメチルアミン混合物を使用する。樹脂組成物は、多くの要求を満たさなければならず、それらの幾つかは互いに調和するのが困難である。それ故、例えばプレプレグは十分な貯蔵安定性を有するべきであり、そして圧縮成形型中での母材樹脂の急速で十分な硬化が起こるべきである。更に、母材樹脂は、閉じ込められたガスを成形すべき材料から除去し得るように、成形工程の開始時に減少した粘度を有するべきである。しかしながら、粘度の低下は、樹脂が繊維母材の外へ最小量よりも多く流れないような程度にのみすべきである。

【0004】開始剤として特定の鉄-アレーン錯体を使用するエポキシ樹脂をベースとするラミネートの製造方法は、EP-A-323584に開示されている。この方法においては、鉄-アレーン錯体はエポキシ樹脂のカチオン重合を開始する相当するルイス酸を形成するために、照射により活性化される。この先行技術の方法は、優れた性質を有するラミネートを与えるための母材樹脂

の急速な熱硬化を行うことが可能であるが、照射後の母材樹脂の貯蔵安定性は全ての要求に充分合致しない。照射された、すなわち活性化された光開始剤を含むこれらのエポキシ樹脂は、室温でのそれらの溶融粘度が急速に増加し、そして成形条件が変化するので、照射後比較的短時間で熱的に硬化されるべきである。それ故、そのような照射されたエポキシ樹脂系、例えばこれらの樹脂を用いて得られたプレプレグを、低温例えば0℃以下の温度で貯蔵することが可能であるのみである。

10 【0005】

【発明が解決しようとする課題】驚くべきことに、先行技術のエポキシ樹脂混合物に対する特定のアミンの最小量の添加は、それにより得られた組成物が照射後でさえも相当な期間(例えば30日)に渡って室温で貯蔵安定性であり、しかも高められた温度でまだ急速に硬化されるという安定化効果を有することが分かった。

【0006】

【課題を解決するための手段】したがって、本発明は、

(a) エポキシ樹脂、

20 (b) 次式I:

【化4】



【式中、a及びbは互いに独立して1又は2を表わし、R₁はπ-アレーンを表わし、R₂はπ-アレーン又はインデニル若しくはシクロペンタジエニルアニオンを表わし、X⁻はアニオン(LQ)⁻又は一部フルオル化若しくはパーフルオル化された脂肪族若しくは芳香族スルホン酸のアニオンを表わし、LはB、P、As又はSbを表わし、Qは弗素原子を表わすか又は基Qの幾つかはヒドロキシル基を表わしてもよく、そしてmはLより1多い原子価を表わす]で表わされる鉄-アレーン錯体、及び(c)(c1)pKa値2-5を有し且つNH₂基1ないし4個及び各アミノ基のオルト位に少なくとも1個の置換基(この置換基は炭素原子数1ないし10のアルキル基、炭素原子数1ないし10のアルコキシ基、炭素原子数5及び6のシクロアルキル基、炭素原子数6ないし10のアリール基又はハロゲン原子を表わすが、但しアミノ基の両オルト位にはハロゲン原子は全く存在しない)を含む芳香族アミン、又は(c2)pKa値2-5を有し且つNH₂基1ないし4個及び各アミノ基のオルト又はパラ位に1個の置換基(この置換基は-COOH基、-COOR基、-COR基、-SO₂R基又は-SOR基を表わし、そしてRは-H基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノアリール基又は-R₃-OOC-C₆H₄-NH₂基を表わし、そしてR₃はアルキレン基を表わす)を含む芳香族アミン、又は(c3)ピピリジン、からなる群から選択された安定剤からなり、エポキシ樹脂(a)に対して、成分(b)0.1-10重量%及び成分(c)0.02-5重量%を含んでなる硬化性組成物に関するものである。

5

【0007】本発明の組成物は、特に急速に熱硬化することが可能であり且つ優れた性質を有するラミネートに圧縮成形することができる貯蔵安定性の良いプレプレグを製造するために適している。

【0008】それ故、本発明は繊維状基材及び照射により活性化される本発明の組成物からなるプレプレグ、並びにこのプレプレグの熱硬化により得られたラミネートにも関するものである。

【0009】適する基材は、エポキシ樹脂母材と共に複合構造を形成し且つ母材材料を強化することが可能な通常の全ての繊維である。繊維材料は、代表的には天然ポリマー例えばセルロース、及び金属例えば鋼、Ti、W、Ta又はMo、有機繊維形成性ポリマー、特に芳香族ポリアミド例えばノメックス (Nomex) 又はケブラー (Kevlar)、並びにカーボン、例えばセルロース、ポリアクリロニトリル又はビチューメンを炭化することにより得られた材料、及び好ましくはガラスである。

【0010】繊維状材料は、基材として広範な形態で使用し得る。それ故、例えばそれらは連続フィラメント (糸又は繊維ストランド)、連続フィラメントヤーン、ロービング、連続フィラメントヤーン織物、マルチストランドロービング、ロービングクロス、グラウンドファイバー、連続ストランドマット、チョップトストランドマット、不織布又はフェルト (紙) として使用することができる。

【0011】繊維状基材と硬化性混合物との接触は、繊維の種類及びその形態に応じて又は母材材料の性質に応じて広範囲な方法により行うことができる。そのような方法の代表例は、布、不織若しくは連続フィラメントへの液体樹脂/光開始剤/安定剤混合物の又は不活性溶媒中の液体樹脂/光開始剤/安定剤混合物溶液の含浸である。

【0012】チョップトストランドを含む層は、例えば硬化性組成物をチョップトファイバーと一緒に布又は金属箔に塗布することにより形成することができる。

【0013】繊維状基材と硬化性組成物との接触は、含浸により行うのが好ましい。前記基材の布は、エポキシ樹脂、開始剤、安定剤及び必要であれば溶媒を含む樹脂浴を通過する。所望により乾燥後、それらはスプール上に巻付けられる。

【0014】本発明は更に、

1) 繊維状基材を請求項1記載の硬化性組成物と接触させることにより層を形成する工程、

11) 一緒に結合すべき少なくとも2種の積層された材料からなり、その少なくとも1種は工程1)において得ることができる層 (ここでは、硬化性材料は実質的に未変性の形態である) である連続層を形成する工程、及び

111) 圧力及び温度を、本工程開始時には液体母材樹脂が形成され該樹脂の粘度を初期には閉じ込められガスが連続層からほとんど完全に逃げるように

6

低下させそして続く架橋反応の間の粘度の増加が圧縮成形型からの樹脂の流れがこの成形型の接着を起こさないほどに速いように選択して、前記連続層を高められた温度で圧縮する工程、からなるラミネートの製造方法に関するものである。

【0015】工程11)の前に、含浸層を照射するのが都合が良く、その結果式Iで表わされる硬化剤は活性化形態に変換される。続く加熱-活性化硬化は、直接的な加熱-活性化硬化よりも低い温度で本処理によって行うことができる。

【0016】ここから、好ましい方法は上記において定義されたような工程1)、11)及び111)からなり、付加的な照射工程1a)は硬化剤を活性化するために化学線を用いて式Iで表わされる硬化剤を照射することにより、工程11)の前に行う。この付加的な工程は、工程1)において形成したプレプレグを照射することにより又は繊維状基材に予め照射したエポキシ樹脂と式Iで表わされる開始剤との混合物を含浸させることにより、行うことができる。使用する放射線の強度及び波長は、開始剤の性質に依存するであろう。アレーン配位子R₁の構造に応じて、開始剤の吸収はUV範囲内又は可視範囲内、例えば250-600nmの範囲内であってよい。

【0017】潜硬化剤の性質の応じて、硬化性組成物は更に前記硬化剤のための増感剤を含んでもよい。

【0018】含浸及び照射後、工程11)を行う前に樹脂の粘度を増大させるために、材料を短時間例えば70-120℃に加熱するのが好都合であろう。

【0019】工程11)において、予め得られた材料からなる個々の層の所望数を積層する。この層は、各々同一材料からなるものであってもよいし又は別の材料からなる付加的な層が存在していてもよい。別の材料からなる層は、代表的には箔例えば銅箔若しくはアルニウム箔、又は別の強化材例えばマット若しくは繊維状強化材から作られた不織布である。

【0020】工程111)において、工程11)で得られた部材を圧縮成形し次いで加熱することにより硬化する。工程11)における操作条件は、一定に保持してもよいし又は変えてもよい。それ故、例えば第一工程の圧力及び温度は、実質的にまだ硬化が全く起こらないか又は硬化速度が非常に遅いので樹脂の粘度が温度の増加の結果として所望範囲に低下するように適合してよい。圧力及び/又は温度は、粘度の所望の増加速度を得るように増加することができる。これらの増加は、連続的に又は断続的に行うことができる。例えば、圧力は粘度の増加に比例して増加させることができるので、その結果速度は連続的に増加する。

【0021】しかしながら、圧力及び温度は工程11)の開始時に設定することもできるので、その結果架橋は殆ど即座に始まる。この操作は、低粘度の液体母材樹脂

の場合には好都合である。初期の圧縮は、この場合通常ラミネートから閉じ込められたガスを除去する。このような系においては、硬化が粘度を増加させ前に、通常短時間の粘度の降下のみがある。

【0022】工程111)は、多段プレスにより非連続的に又は連続貼り合わせ機により連続的に行うことができる。

【0023】本方法の好ましい態様においては、工程11)及び111)を連続的に行う。この方法においては、工程1)から得ることができる材料からなるウェブを、所望により一緒に結合するための他の積層された材料からなるウェブと一緒に、加熱可能な連続貼り合わせ機の間を各々の所望の層の連続体について同時に通過させる。

【0024】工程1)は、繊維状基材を硬化性組成物と接触させ、次いでそうして得たウェブをスプール上に巻き付けることにより、本方法の前記態様とは別に行うことができる。

【0025】しかしながら、工程1)は、繊維状基材からなるウェブを工程11)の前に同時に樹脂浴を通過させることにより、工程11)及び111)と同時に行うこともできる。

【0026】連続工程においては、特に式Iで表わされる急速活性化開始剤を使用するのが好ましい。そのような開始剤は、式I(式中、X⁻はAsF₆⁻を表わし、そして最も好ましくはSbF₆⁻を表わす)で表わされる化合物が好ましい。

【0027】含浸材料からなるウェブには、通常本方法の前記態様においては連続貼り合わせ機を通過させる前に化学線を照射する。照射は、含浸前又は含浸後即座に又は実際の接触工程の直前に行うことができる。

【0028】工程11)における圧縮成形圧力は、通常1-60bar、好ましくは10-50barである。硬化温度は、一般的に50-200℃、好ましくは80-200℃、最も好ましくは100-200℃である。圧縮時間は、個々の硬化性組成物に依存し、0.1-120分、好ましくは0.1-60分、そして最も好ましくは0.1-20分である。

【0029】工程1)における好ましい繊維状基材は、ガラス布又は紙である。

【0030】圧縮成形圧力及び温度は、通常使用された硬化性組成物に依存する。実験的パラメーターの選択における支配因子は、代表的には個々の樹脂/硬化剤混合物の反応性及び結合条件である。

【0031】個々の場合において必要な前記条件は、上述の基準に基づいて選択し且つ最適化することができる。

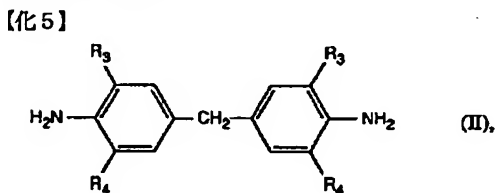
【0032】本発明の組成物における適する安定剤成分(c)は、1ないし4個のNH₂基を含む上記定義の芳香族アミン(c1)及び(c2)である。2、3又は4

個のNH₂基を含むそのような化合物は、例えば好適に置換されたアニリン(成分(c1))をアルデヒド又はケトン例えばホルムアルデヒドと縮合させることにより、又はアミノ酸(成分(c2))をエステル縮合可能な2ないし4個のOH基を含む化合物と反応させることにより製造することができる。

【0033】成分(c1)及び(c2)として使用されるアミンは、単核又は二核であってよい。二核化合物は、縮合並びに非縮合環を含んでいてよい。

【0034】成分(c1)のアルキル置換基又はアルコキシ置換基のアルキル部分は、直鎖状又は分岐鎖状であってよい。適するアルキル基は、代表的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基及びイソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及びデシル基である。適するシクロアルキル基は、代表的にはシクロペンチル基及びシクロヘキシル基である。適するアリール基は、代表的にはフェニル基及びナフチル基である。適するハロゲン置換基は、ハ素原子、臭素原子及び、好ましくは塩素原子である。

【0035】好ましい成分(c1)は、NH₂基1又は2個を含み且つpKa値3-4、5を有し、且つ各アミノ基のオルト位に少なくとも1個のアルキル基を有する。特に好ましい成分(c1)は、2、6-ジアルキルアニリン又は次式II:



(式中、R₃は塩素原子又はアルキル基を表わし、そしてR₄は水素原子又はアルキル基を表わす)で表わされる化合物であるが、しかし好ましくは2、6-ジイソプロピルアニリン又は式II(式中、R₃及びR₄は互いに独立して炭素原子数1ないし3のアルキル基、好ましくはメチル基、エチル基又はイソプロピル基を表わす)で表わされる化合物である。

【0036】特に適する代表的な例は、2、6-ジイソプロピルアニリン、ビス(4-アミノ-3、5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチル-5-イソプロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3、5-ジイソプロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3、5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン及びビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)メタンである。

【0037】安定剤成分(c2)のアミノ基に対するオルト又はパラ位の置換基は、電子供与性基例えばカルボ

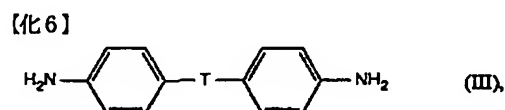
キシル基、エステル基、カルボニル基、スルホン基又はスルフォキシド基である。

【0038】これらの基中の基Rは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表わし、次いで成分(c1)の相当する置換基に関して記載されたものは前記基に適合する。

【0039】アミノアリール基としてのRは、代表的にはアミノナフチル基又はアミノフェニル基例えば1-アミノ-4-ナフチル基、2-アミノ-6-ナフチル基、2-アミノ-7-ナフチル基又は2-, 3-及び好ましくは4-アミノフェニル基である。

【0040】Rが-R₁-OOC-C₆H₄-NH₂基を表わす場合には、R₁は好ましくは炭素原子数2ないし10のアルキレン基を表わし、そしてアミノ基は好ましくはフェニル環のパラ位に存在する。

【0041】好ましい成分(c2)は、NH₂基1又は2個を含み且つpK_a値2-3.5を有する化合物である。好ましい化合物の例は、アントラニル酸又は次式I I I:



【式中、TはCO基、SO基及び、好ましくはSO₂基、-COO(CH₂CH₂O)OC-基又は-COO(CH₂)OOC-基(式中、nは2-6、好ましくは2を表わす)を表わす]で表わされる化合物である。

【0042】適する成分(c2)は、代表的には4-アミノ安息香酸、アントラニル酸、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)スルフォキシド、ビス(4-アミノフェニル)ケトン、1,3-プロパンジオール-ビス(4-アミノベンゾエート)又はジ-、トリ-若しくはテトラエチレングリコールビス(4-アミノベンゾエート)である。

【0043】成分(c3)として使用するために適するピピリジンの具体例は2,3'-, 2,4'-, 3,3'-, 4,4'-及び、好ましくは2,2'-ピピリジンである。これらの成分(c3)は、上記アミン成分(c1)及び(c2)よりも好ましくない安定剤である。

【0044】安定剤成分(c1)及び(c2)は、硬化性混合物においてそれ自体を使用してもよいし、又は適切であるならば、鉄-アレーン錯体(b)の添加前にエポキシ樹脂(a)と部分的若しくは完全に予備反応させてもよい。この予備反応は、高められた温度例えば100-200℃で行うのが好ましい。しかしながら、本発明の態様においては、好ましい態様は成分(c1)及び(c2)を予備反応なしで使用するという態様である。

【0045】上述の如く、安定剤(c)は貯蔵後行うべ

き加熱-活性化架橋反応を起こすことなく、照射により光開始剤の活性化の後に本発明の組成物の貯蔵安定性を実質的に改善する。この架橋は高められた温度でまだ急速且つ完全に起こり、そして優れた性質を有する架橋生成物を与える。

【0046】この特徴は、硬化性エポキシ樹脂のための鉄-アレーン錯体と組み合わせた特定のアミンの反対の挙動がEP-A-295211に開示されているので、全く驚くべきことである。前記刊行物には、エポキシ樹脂をベースとするポジ型のフォトレジスト組成物が開示されており、この組成物はエポキシ樹脂のための潜尿素又はイミダゾール硬化剤を含むことに加えて、光開始剤として鉄-アレーン錯体を含む。ポジ型のレジストの照射領域はそれらの硬化度が非照射領域の硬化度と著しく異なる。熱処理後、非照射領域は完全に硬化するので、それらは実質的に慣用の現像液に不溶性となり、その結果照射領域はまだほとんど硬化していないので、同じ現像液に可溶性である。この特徴は、鉄-アレーン錯体開始剤の相互作用に起因するので、これは照射領域中で尿素又はイミダゾール硬化剤を用いて活性化され、その結果熱処理においてはアミン硬化剤のみならず活性化開始剤もまた有効な硬化剤ではない。

【0047】驚くべきことに、本発明の安定剤(c)は加工性及び最終的な性質を害することなく照射された組成物の貯蔵性を改善することができる。

【0048】殆ど全てのエポキシ樹脂は、本発明の組成物のエポキシ樹脂(a)として使用するために適している。そのようなエポキシ樹脂の具体例は以下のものである。

【0049】I) 分子中に少なくとも2個のカルボキシル基を有する化合物を、エピクロロヒドリン又はグリセロールジクロロヒドリン又はβ-メチルエピクロロヒドリンと反応させることにより得ることができるポリグリシジル及びポリ(β-メチルグリシジル)エステル。

【0050】脂肪族ポリカルボン酸は、分子中に少なくとも2個のカルボキシ基を有する化合物として使用得る。これらのポリカルボン酸の具体例は、蔞酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸又は二量化若しくは三量化リノレイン酸である。

【0051】例えばテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸又は4-メチルヘキサヒドロフタル酸のような脂環式カルボン酸を使用することもできる。

【0052】更に、例えばフタル酸、イソフタル酸又はテレフタル酸のような芳香族ポリカルボン酸も使用得る。

【0053】I I) 少なくとも2個のアルコール性ヒドロキシル基及び/又はフェノール性ヒドロキシル基を有する化合物とエピクロロヒドリン又はβ-メチルエピク

ロロヒドリンとから誘導されるポリグリシジル又はポリ(β-メチルグリシジル) エーテル。

【0054】少なくとも2個のアルコール性ヒドロキシル基を含む化合物の例は、非環式アルコール例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール及び高級ポリ(オキシエチレン) グリコール、プロパン-1, 2-ジオール又はポリ(オキシプロピレン) グリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ポリ(オキシテトラメチレン) グリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 4, 6-ヘキサントリオール、グリセロール、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ソルビトール、並びにポリエピクロロヒドリンである。

【0055】そのようなエーテルは、例えば1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル) メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル) プロパン又は1, 1-ビス(ヒドロキシメチル) シクロヘキセ-3-エンからも誘導され得る。

【0056】エポキシ化合物は、例えばレゾルシノール又はヒドロキノンのような単核フェノールからも誘導され得る；又はそれらは例えばビス(4-ヒドロキシルフェニル) メタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシルフェニル) スルホン、1, 1, 2, 2-тетраキス(4-ヒドロキシルフェニル) エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル) プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシルフェニル) プロパンのような多核フェノールをベースとし、そしてアルデヒド例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラール又はフルフルアルデヒドとフェノール類例えばフェノールと、又は塩素原子若しくは炭素原子数1ないし9のアルキル基により核が置換されたフェノール、例えば4-クロロフェノール、2-メチルフェノール若しくは4-第三ブチルフェノールとの縮合により、又はビスフェノールとの縮合により上記の方法で得ることができるノボラックをベースとする。

【0057】これらのエポキシ樹脂は、前駆により例えば比較的低分子量で且つ低融点の又は液体エポキシ樹脂と多官能性化合物とを反応させることにより得ることができるより高分子量で且つより高融点のエポキシ樹脂も包含する。そのような前駆生成物のための出発物質は代表的にはビスフェノールをベースとする、例えばビスフェノールAをベースとする低分子量のジグリシジルエーテルであり、これを当量よりも少ないビスフェノール例えばビスフェノールA又はテトラプロモビスフェノールAと、公知の方法で反応させてより高分子量の化合物とする。

【0058】そのような反応は公知であり且つ例えばキルク-オスマー(Kirk-Othmer) 著“化学技術大辞典(Encyclopedia of Chemical Technology)”、第9巻、第275-276頁【ジェイ. ウィレイ アンド

サンズ(J. Wiley & Sons)、ニューヨーク、1980年]に記載されている。

【0059】III) ポリ(S-グリシジル) 化合物、好ましくはジオール例えば1, 2-エタンジオール又はビス(4-メルカプトメチルフェニル) エーテルから誘導されるジ-S-グリシジル誘導体。

【0060】IV) 脂環式エポキシ樹脂、例えばビス(2, 3-エポキシシクロペンチル) エーテル、2, 3-エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル又は1, 2-ビス(2, 3-エポキシシクロペンチルオキシ) エタン又は3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート。

【0061】しかしながら、1, 2-エポキシ基が異なるヘテロ原子又は官能基に結合したエポキシ樹脂を使用することもできる。そのような化合物は例えばサリチル酸のグリシジルエーテル/グリシジレステルを包含する。

【0062】所望により、エポキシ樹脂の混合物を硬化性混合物として使用することができる。

【0063】本発明の方法の工程111)における粘度勾配を制御するため、より高い初期粘度及び圧縮工程における粘度の更に急速な増加を確実にするために工程1)において変性エポキシ樹脂を使用することが好都合であろう。

【0064】これは、例えば高められた温度で作用するエポキシ硬化剤、代表的には無水物硬化剤を用いた部分的な反応によりエポキシ樹脂を変性することにより、又はエポキシ樹脂と多価フェノール好ましくはノボラックの最小量とを混合することにより行うことができる。

【0065】変性剤の量は、変性すべき樹脂の粘度は増加するがしかし工程111)におけるエポキシ樹脂の粘度の初期の低下が起こらないような程度ではないように選択する。

【0066】本発明の方法のこの態様において、ポリグリシジルエーテル好ましくは前駆されていてもよいビスフェノールのジグリシジルエーテルを、ポリカルボン酸の環状無水物特に脂環式ジカルボン酸の無水物と反応させることが好ましい。本変法の別の好ましい態様において、ポリグリシジルエーテル好ましくは前駆されていてもよいビスフェノールのジグリシジルエーテルを、ノボラック好ましくはフェノール-ホルムアルデヒドノボラック又はクレゾール-ホルムアルデヒドノボラックの最小量と反応させることが好ましい。

【0067】鉄-アレーン錯体(b)のπ-アレーンR₁又はR₂は、通常非塩基性ヘテロ環芳香族又は好ましくは炭素環式芳香族基(これは単核又は多核であり、そして多核である場合には縮合していなくてもよいし又は縮合していてもよい)である。これらの基は、非置換であつてもよいし又はこれらは非塩基性基により置換さ

れている。

【0068】鉄-アレーン錯体(b)の π -アレーン R_1 又は R_2 は、好適には炭素原子6ないし24個、好ましくは炭素原子6ないし12個を有する炭素環式芳香族炭化水素基、又は炭素原子4ないし11個を有し且つO又はS原子1又は2個を含むヘテロ環式芳香族炭化水素基であり、これらの基は同一又は異なる一価基例えばハロゲン原子好ましくは塩素原子若しくは臭素原子、又は炭素原子数1ないし8のアルキル基、炭素原子数1ないし8のアルコキシ基若しくはフェニル基1個又はそれより多くにより置換されていてよい。非縮合多核 π -アレーン基は、直接結合していてもよく又は結合基例えば $-CH_2-$ 基、 $-C(CH_3)_2-$ 基、 $-CH=CH-$ 基、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基、 $-SO_2-$ 基又は $-CO-$ 基を介して結合していてもよい。

【0069】アルキル基又はアルコキシ基は、直鎖状であってもよいし又は分岐鎖状であってもよい。アルキル基又はアルコキシ基の代表的なものは、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基及び n -オクチル基；メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 n -ヘキシルオキシ基及び n -オクチルオキシ基である。炭素原子数1ないし4のアルキル基又はアルコキシ基が好ましい。好ましい置換 π -アレーンは、上述の置換基好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、メトキシ基又はエトキシ基1又は2個を含むものである。

【0070】 R_2 は更にインデニルアニオン、及び好ましくはシクロペンタジエニルアニオンであってよく、これらのアニオンは同一又は異なる基、代表的には炭素原子数1ないし8のアルキル基及び炭素原子数1ないし8のアルコキシ基1個又はそれより多くにより置換されていてよい。 R_2 は、好ましくは非置換インデニルアニオン、そして最も好ましくは非置換シクロペンタジエニルアニオンを表わす。

【0071】適する π -アレーン R_1 又は R_2 の具体例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メトキシベンゼン、エトキシベンゼン、ジメトキシベンゼン、 p -クロロトルエン、 m -クロロトルエン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、ジクロロベンゼン、トリメチルベンゼン、トリメトキシベンゼン、ナフタレン、1,2-ジヒドロナフタレン、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、メチルナフタレン、メトキシナフタレン、エトキシナフタレン、クロロナフタレン、プロモナフタレン、ビフェニル、スチルベン、インデン、4,4'-ジメチルビフェニル、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、9,10-ジヒドロアントラセン、トリフェニル、ピレン、ピリレン、ナフタセン、コロネン、チオフェン、クロメン、キサントフェン、チ

オキサントフェン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ナフトチオフェン、チアントレン、ジフェニレンオキシド及びジフェニレンスルフィドである。

【0072】置換シクロペンタジエンのアニオンの具体例は、メチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、 n -プロピルシクロペンタジエン及び n -ブチルシクロペンタジエンのアニオン、又はジメチルシクロペンタジエンのアニオンである。

【0073】 a が2を表わす場合には、 R_2 は好ましくは置換インデニルアニオン、又は好ましくはシクロペンタジエニルアニオンを表わす。

【0074】指数 x は、好ましくは1を表わす。指数 b は、好ましくは1を表わす。

【0075】 X^- は、好ましくは式 $[LQ]^-$ で表わされるアニオンを表わす。

【0076】 Q は、好ましくは弗素原子を表わす。

【0077】 L は、好ましくは As 又は Sb を表わし、そして最も好ましくは Sb を表わす。

【0078】しかしながら、アニオン X^- は部分的にフルオロ化された又はパーフルオロ化された脂肪族又は芳香族スルホン酸のアニオンであってもよい。

【0079】好ましいアニオン X^- はパーフルオロ化された脂肪族又はパーフルオロ化された芳香族有機スルホン酸のアニオンである。

【0080】そのようなアニオンの例は炭素原子数1ないし8のパーフルオロアルカンモノスルホン酸のアニオン又はパーフルオロベンゼン-若しくはパーフルオロトルエンモノスルホン酸のアニオン、例えば $CF_3SO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $C_2F_7SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_6F_{13}SO_3^-$ 、 $C_8F_{17}SO_3^-$ 、 $C_6F_5SO_3^-$ 及び $CF_3 \cdot C_6F_4SO_3^-$ である。

【0081】全てのこれらのアニオンは、非常に弱い親核性である。

【0082】好ましいアニオン X^- は、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 又は $SbF_6(OH)^-$ 及び $CF_3SO_3^-$ である。

【0083】これらのイオンの中では、 AsF_6^- 及び SbF_6^- を使用するのが特に好ましい。これらの最後に述べたアニオンを含む開始剤は、特にエポキシ樹脂混合物の急速な硬化を起こす SbF_6^- を含むのが好ましい。

【0084】式Iで表わされる化合物は、公知方法と同様の方法により製造することができる。錯体ハロゲンアニオンを含むこの種のメタロセン錯体の製造方法は、例えばEP-A-94915に記載されている。

【0085】他のアニオンを含む式Iで表わされる化合物は、公知方法により、錯体酸のアニオンの代わりに酸 HX (式中、 X^- は上記において定義されたものと同じ意味を表わす)のアニオンを導入することにより本文中に開示した方法の変法により製造することができる。

15

【0086】特に好ましい式Iで表わされる化合物は、式中、a及びbが1を表わし、R₁がスチルベン基又はベンゼン若しくはナフタレン基（これは1又は2個の炭素原子数1ないし4のアルキル基又は炭素原子数1ないし4のアルコキシ基により置換されている）を表わし、R₂が非置換シクロペンタジエニルアニオンを表わし、そしてX⁻がBF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、CF₃SO₃⁻及び好ましくはSbF₆⁻を表わす式Iで表わされる化合物であり、特に、式中、R₁がイソプロピルベンゼン又はメチルナフタレンを表わし、そしてX⁻がSbF₆⁻を表わすそれらの式Iで表わされる化合物を含む。

【0087】式Iで表わされる適する化合物の代表例は、(η⁵-イソプロピルベンゼン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロアンチモネート、(η⁵-イソプロピルベンゼン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(II)トリフルオロメタンスルフォネート又は(η⁵-イソプロピルベンゼン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロフォスフェート、(η⁵-スチルベン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロアンチモネート、又は(η⁵-スチルベン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロフォスフェート、(η⁵-メチルナフタレン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロアンチモネート又は(η⁵-メチルナフタレン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロアルセネート及び(η⁵-ナフタレン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(II)テトラフルオロボレートである。最も好ましくは式Iで表わされる化合物は、(η⁵-メチルナフタレン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロアンチモネート、及び最も特別には(η⁵-イソプロピルベンゼン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロアンチモネートである。

【0088】本発明の組成物は、好ましくはエポキシ樹脂(a)に対して、成分(b)0.2-5重量%、好ましくは0.5-2重量%及び成分(c)0.05-2重量%、好ましくは0.1-1重量%を含んでなる。

【0089】硬化性組成物は、更に別の添加剤を含んでもよい。それらの添加剤は、硬化生成物及び/又は本組成物の加工性を改善する物質である。

【0090】そのような変性剤の代表例は、充填剤又は増量剤例えば白亜、タルク、カオリン、雲母、石膏、二酸化チタン、石英粉末、アルミナ、セルローズ、グラウンドドロマイト、フラストナイト、大きな比表面積を有するシリカ（登録商標エーロシル(Aerosil)として市販されている）、ペントナイト、粉末状ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン、更に金属粉末例えば銅、銀、アルミニウム又は鉄粉末、難燃剤例えば三酸化アンチモン、着色剤例えば染料及び顔料、最終組成物のUV光に対す

16

る抵抗性を改善するための光安定剤、工程1)において形成された個々の層を中間工程において分離するための離型剤例えば離型ライナー、フィルム形成性ワニス又はワックス、チキソトロップ剤例えば高分散珪酸、反応性希釈剤例えばフェニル又はクレシルグリシジルエーテル、ブタンジオールグリシジルエーテル又はヘキサヒドロフタル酸グリシジルエーテル、又は高粘性若しくは固体エポキシ樹脂混合物の含浸溶液を調製するための不活性希釈剤例えば塩素化脂肪族又は芳香族炭化水素例えばジクロロメタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、又は芳香族炭化水素例えばトルエン、キシレン、又は脂肪族ケトン例えばアセトン若しくはメチルエチルケトンである。

【0091】別の変性剤としては、増感剤及び/又は酸化剤例えばアントラセン又はクメンヒドロパーオキシドを使用することもできる。

【0092】本発明のラミネートは、特に印刷回路板及び絶縁剤を作るために使用することができる。

【0093】

【実施例】下記実施例により、本発明を詳細に説明する。

【0094】実施例1

ビスフェノールAをベースとし、メチルエチルケトンに溶解した臭素化された工業級ジグリシジルエーテル（エポキシ価1.85当量/kg）1000g、(η⁵-イソプロピルベンゼン)(η⁵-シクロペンタジエニル)鉄(II)ヘキサフルオロアンチモネート（“光開始剤I”と略記する）3.5g及び2,6-ジイソプロピルアニリン5.6gから溶液を調製する。光開始剤及び芳香族アミンの濃縮は、固体エポキシ樹脂に対して各々0.5及び0.8重量%である。

【0095】ガラス布のウェブに、この溶液を含浸させる（単位面積当たりの重量200g/m²）。含浸ガラス布を、循環空気オーブン中で150℃で2分間溶媒を除去する前に室温で数分間滴下させる。溶媒を除去した布を、2.7m/分の速度でUVランプ（フュージョン（Fusion）D-ランプ、80W/cm）の下を通過させ、その時固体エポキシ樹脂を乾燥布の外側に波紋状となし、次いで他の布を15×15cm寸法の片に切断する。

【0096】波紋状となした樹脂の最低溶融粘度を円錐板粘度計を用いて100℃で測定し、そして表2に示す。各15×15cm片8枚を、最初に170℃で1-5barの圧力で20秒間、次いで170℃で30barの圧力で15分間加圧することにより、加熱プレスでラミネートと一緒に加工する。最終製品のラミネートのガラス転移温度を、表2に示す。

【0097】乾燥し次いで照射した布の部分を室温で貯蔵し、次いで28日後に上記と同様にして再び加工する。樹脂を乾燥布の外側に波紋状となし、次いでラミネ

ートを同じ圧縮成形条件で調製する。この樹脂の熔融粘度及びガラス転移温度T_gを表2に示す。

【0098】実施例2-7及び9-15

実施例1で使用した樹脂溶液を調製する。この樹脂溶液に、光開始剤（Iで示す）及び表1に示す変性剤（ここで示す量は、固体樹脂に対する重量部である）を加え*

*る。これらの溶液を実施例1に記載したように加工する。貯蔵可能な状態における及び貯蔵後の熔融粘度及びガラス転移点T_gを表2に示す。

【0099】

【表1】

表1：実施例1-7及び9-15における光開始剤及び安定剤の化学構造及び量

実施例	光開始剤 (重量%)	安定剤 (重量%)
1	I ; 0.5%	2, 6-ジイソプロピルアニリン ; 0.8%
2	I ; 1.0%	ビス(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル)メタン ; 0.5%
3	I ; 0.5%	ビス(4-アミノ-3-イソプロピル-5-メチルフェニル)メタン ; 0.5%
4	I ; 0.5%	ビス(4-アミノ-3, 5-ジイソプロピルフェニル)メタン ; 0.5%
5	I ; 0.5%	ビス(4-アミノ-3-エチル-5-メチルフェニル)メタン ; 0.5%
6	I ; 0.5%	4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン ; 0.8%
7	I ; 0.5%	1, 3-プロパンジオールビス(4-アミノベンゾエート) ; 0.4%
9	I ; 0.5%	2, 2'-ビピリジン ; 0.5%
10	I ; 1.0%	アントラニル酸 ; 0.5%
11	I ; 0.5%	アントラニル酸 ; 0.5%
12	I ; 1.0%	ジエチルトルイレンジアミン ; 0.2%
13	I ; 0.5%	2, 4-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン(約20%)及び2, 6-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン(約80%)の混合物(デトダ(Detda)-80 ; ロンザ パーゼル(Lonza Basel)) ; 0.5%
14	I ; 1.0%	3-ジメチルアミノ安息香酸 ; 0.2%
15	I ; 1.0%	4-ジメチルアミノベンズアルデヒド ; 0.7%

ジグリシジルエーテル（エポキシ価5.27当量/kg）1524g及びテトラブロモビスフェノールA790gを混合し、次いでテトラブロモビスフェノールAがジグリシジルエーテルと完全に反応するまで170℃で加熱する。この場合のエポキシ価は1.22当量/kgである。

【0101】次いで、ビス（4-アミノ-3,5-ジエチルフェニル）メタン9.0gを加え、次いでこの混合物をアミンがエポキシ樹脂と完全に反応するまで約170℃に保持する。次いで、冷却し、メチルエチルケトン 10

583gを反応混合物に加える。

【0102】このエポキシ樹脂450gに、実施例1の光開始剤11.8gを加える：その濃度はエポキシ樹脂に対して0.5%である。この溶液を、含浸無溶媒ガラス布を2.0m/分の速度でUVランプの下で処理すること以外は実施例1と同様にして加工する。最低熔融粘度及びガラス転移温度を、貯蔵可能な状態において及び貯蔵後において測定する（表2参照）。

【0103】

【表2】

表2：実施例1-15の組成物の熔融粘度及びTg

実施例	室温における 貯蔵期間（日）	100℃における 粘度（ポイズ）	Tg（℃）
1	0	1280	142
	28	1280	140
	120	1410	139
2	0	1480	137
	28	1780	136
	85	1990	136
3	0	840	136
	28	860	135
	85	850	134
4	0	840	132
	28	845	135
5	0	900	135
	85	960	135
6	0	1670	141
	28	2070	139
7	0	1550	138
	28	1830	139
	107	1950	138
8	0	350	141
	28	420	142
	86	480	141
9	0	1200	138
	31	1680	137

21

22

10	0 26	1485 1790	141 140
11	0 29	900 1075	139 138
12	0 44	1150 1070	143 141
13	0 28	790 760	130 132
14	0 30	920 1190	144 143
15	0 28	1290 1630	144 142

【0104】表2に示す溶融粘度は、照射後の本発明の 20*内である。

組成物の良好な貯蔵安定性を示している。室温での28日間の又はそれより長い貯蔵後でさえも、本組成物の粘度の増加は僅かなものであり、これは硬化が全く起こらなかったか又は実質的に起こらなかったことを示している。同じ結論をガラス転移温度から得ることができる。この温度は十分に硬化した系（熱活性化を照射混合物の貯蔵期間を変えた後で行う）で測定する。明らかなように、測定されたTg値は延長された貯蔵後でさえも殆ど変化しない。その差は、測定精度における平均誤差範囲*

【0105】比較例（安定剤なし）

実施例1において使用したエポキシ樹脂700g及び光開始剤I 2.45gからなる溶液を調製する。実施例1の如く、光開始剤の濃度はエポキシ樹脂に対して0.5%であるがしかし、安定剤を全く使用しない。この溶液を実施例1の如く加工する。最低溶融粘度を100℃で測定し、そしてガラス転移温度を室温での貯蔵の関数として室温で測定する。

【0106】

	粘度 (ポイズ)	Tg (℃)
0日後の貯蔵状態における値	1335	141
1日後における値	1610	139
4日後における値	1870	136

【0107】実施例1-9に比較して、粘度は非常に急速に増加する（僅か4日後においても40%）；Tgはこの期間後に5℃に低下する。

【0108】この比較例は、照射された樹脂はアミンの不在下では貯蔵安定性がなく且つ本質的な性質は短い4日の期間を越えると実質的に変わることを示している。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C08J 5/24

// C08L 63:00

識別記号

CFC

庁内整理番号

7188-4F

FI

技術表示箇所

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)